

AN 1999:182454 CAPLUS

DN 130:244522

TI Optical recording medium showing long storage life and excellent overwritability

IN Yuzuhara, Hajime; Deguchi, Hiroshi; Shinozuka, Michiaki; Kageyama, Yoshiyuki; Shibaguchi, Takashi; Abe, Michiharu

PA Ricoh Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM B41M005-26

ICS C23C014-14; G11B007-24

CC 74-12 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes)

Section cross-reference(s): 56

FAN.CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|----|-------------|------|----------|-----------------|----------|
| PI | JP 11070738 | A2 | 19990316 | JP 1997-247691 | 19970828 |

PRAI JP 1997-247691 19970828

AB The medium, such as DVD-RAM disks, comprises successively laminated layers of, from a substrate, the 1st dielec. layer, a recording layer, the 2nd dielec. layer, and a reflection heat-radiating layer, where the recording layer comprises Ag. α .In. β .Sb. γ .Te. δ . [1.1toreq. α . < 10; 1 < β . 1toreq. 20; γ . = 35-70; δ . = 20-35; α . + β . + γ . + δ . = 100 (at.%)]. Preferable recording layer comprises Ag. α .In. β .Sb. γ .Te. δ .M. ϵ . [M = Cr or Zr; ϵ . = 0 < ϵ . < 5; α . + β . + γ . + δ . + ϵ . = 100 (at.%)].

ST optical disk silver indium antimony tellurium; overwritability DVD RAM disk; storage life silver antimony optical disk

IT Memory devices

(RAM (random access), DVD; optical recording medium showing long storage life and excellent overwritability)

IT Optical disks

(optical recording medium showing long storage life and excellent overwritability)

IT Polycarbonates, uses

RL: DEV (Device component use); USES (Uses)
(substrate; optical recording medium showing long storage life and excellent overwritability)

IT 157392-07-9P, Silicon sulfur zinc oxide

RL: DEV (Device component use); PNU (Preparation, unclassified); PREP (Preparation); USES (Uses)
(protective layer; optical recording medium showing long storage life and excellent overwritability)

| | | | | | |
|----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| IT | 221383-94-4P | 221383-95-5P | 221383-96-6P | 221383-97-7P | 221383-98-8P |
| | 221383-99-9P | 221384-00-5P | 221384-01-6P | 221384-02-7P | 221384-03-8P |
| | 221384-04-9P | 221384-05-0P | 221384-06-1P | 221384-07-2P | 221384-08-3P |
| | 221384-09-4P | 221384-10-7P | 221384-11-8P | 221384-12-9P | 221384-13-0P |
| | 221384-14-1P | 221384-15-2P | 221384-16-3P | 221384-17-4P | |
| | 221384-18-5P | 221384-19-6P | 221384-21-0P | | |
| | 221384-23-2P | 221384-25-4P | | | |

RL: DEV (Device component use); PNU (Preparation, unclassified); PREP (Preparation); USES (Uses)
(recording layer; optical recording medium showing long storage life and excellent overwritability)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-70738

(43)公開日 平成11年(1999)3月16日

(51)Int.Cl.
B 41 M 5/26
C 23 C 14/14
G 11 B 7/24

識別記号
5 1 1

F I
B 41 M 5/26
C 23 C 14/14
G 11 B 7/24

X
Z
5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全9頁)

(21)出願番号 特願平9-247691

(22)出願日 平成9年(1997)8月28日

(71)出願人 000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 藤原 理
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 出口 浩司
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 鶴塚 道明
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】光記録媒体

(57)【要約】

【課題】高速で、繰り返しオーバーライト回数が高く、保存寿命が高く、線速依存性のない媒体を可能にするための記録層材料及びその組成を提供すること。

【解決手段】基板上に第1の誘電体層、記録層、第2の誘電体層、反射放熱層をその順に積層してなる光記録媒体の記録層において、記録層の構成元素が主にAg、In、Sb、Teであって、 $Ag\alpha In\beta Sb\gamma Te\delta$ の各組成比 α 、 β 、 γ 、 δ （原子%）が、 $1 \leq \alpha < 1$ 、 $0 < \beta \leq 20$ 、 $35 \leq \gamma \leq 70$ 、 $20 \leq \delta \leq 35$ で、 $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 100$ であるものとする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に第1の誘電体層、記録層、第2の誘電体層、反射放熱層をその順に積層してなる光記録媒体の記録層において、記録層の構成元素が主にAg、In、Sb、Teであって、 $Ag\alpha In\beta Sb\gamma Te\delta$ の各組成比 α 、 β 、 γ 、 δ （原子%）が

$$1 \leq \alpha < 10$$

$$1 < \beta \leq 20$$

$$35 \leq \gamma \leq 70$$

$$20 \leq \delta \leq 35$$

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta = 100$$

であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 請求項1記載の光記録媒体の記録層において、記録層の構成元素として更にCr又はZrを添加し、 $Ag\alpha In\beta Sb\gamma Te\delta Cr$ （又はZr）の組成比 ϵ （原子%）が $0 < \epsilon < 5$ で、 $\alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon = 100$ であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項3】 請求項1又は2記載の光記録媒体において、第1の誘電体層の膜厚が50nm～250nm、記録層の膜厚が10nm～50nm、第2の誘電体層の膜厚が10nm～100nm、反射放熱層の膜厚が30nm～250nmであることを特徴とする光記録媒体。

【請求項4】 請求項3記載の光記録媒体の記録層が、回転線速度1.2m/sec～10m/secで記録及び再生されるものであることを特徴とする光記録媒体。

【請求項5】 請求項4記載の線速度で記録する記録方式がPWM（Pulse Width Modulation）方式であることを特徴とする光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光記録媒体、特に光ビームを照射することにより記録層材料に相変化を生じさせ、情報の記録・再生を行い、且つ、書き換えができる相変化型情報記録媒体に関し、光メモリー関連機器、特に書き換え可能なDVD-RAMメディアに応用可能なものである。

【0002】

【従来の技術】半導体レーザビーム照射により情報の記録・再生及び消去が可能な光記録媒体には、熱を利用して磁化の反転を行ない記録消去する光磁気記録方式と、結晶と非晶質の可逆的相変化を利用し記録消去する相変化光記録方式がある。後者は単一ビームによるオーバーライトが可能であること、CD-ROM、CD-Rメディアとの互換性の点で有利であることから、書き換え可能なメディアとして今日、CD-RWメディアとして標準規格が確立され、世に出ようとしている。そして、相変化光記録媒体の大容量化の研究が行われ、DVD-ROMメディアの発売とともに書き換え可能なDVDメディアとしてDVD-RAMと称されるメディアの開発が行われている。

2

【0003】相変化記録媒体の記録層に用いられる材料には、カルコゲン系のGe-Sb-Te、In-Sb-Te、Ge-Se-Te、Ge-Te-Bi、Sb-Se-Te、In-Te-Auがこれまでに調べられているが、Ge-Sb-Teが実用レベルに達している。しかし、この材料にしても記録感度、消去感度の向上とオーバーライト時の消し残りによる消去比の低下等、特性の向上は望まれる。そこで、オーバーライト時の消去比を一段と向上させることができた材料として、Ag-In-Sb-Te系がある（特開平4-78031号公報、特願平8-103832号）。この系において消去比が向上したのは、消去時に微結晶 $Ag_2Sb_2Te_3$ とアモルファスIn-Sbの2相状態になっていることによる。

【0004】また、記録媒体に要求される繰り返し回数の向上は、上記記録材料だけでは達成できず、この上下の保護層、更に放熱層を積層することで向上が図られている。これまで、保護層材料としてZnS·SiO₂（特公平7-114031号公報）をはじめ、金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物の単体若しくは混合物が考えられている。更に、反射放熱層の放熱を良くすることで、オーバーライト繰り返し回数が飛躍的に向上するが、メディア特性を総合的に見た場合、繰り返し回数のみ向上しても他の特性が劣るといった問題がある。今日、相変化型光記録媒体は、DVD-ROMに相当する大容量のDVD-RAMの開発が期待、要求され、コンピュータのデータ用メモリーから一般家庭で使用するビデオディスクに使用用途が拡大しており、大容量で高速記録再生、更なる繰り返し回数の向上、長期保存性が高い仕様が求められている。これらをすべて満足する媒体はなく今後の新たな課題である。

【0005】相変化型記録媒体は、前述のように、既に商品化されてパソコン用の外部メモリーに使われている。そして今日、DVD-ROMメディア、プレーヤーが世に出始め、更に今後大容量で書き換え可能なDVD-RAMメディアの商品化が期待されている。DVD-RAMメディアは、ROMとの互換性を始め、大容量（4.7GB）、高速（高線速）記録再生、繰り返しオーバーライト回数が高いこと等の高い仕様を要求されている。高線速（現CDの4倍から5倍あるいはそれ以上）で大容量な仕様が媒体に要求されてくると、記録周波数が高くなり、記録消去パワーも高くなる傾向にある。記録層材料の特性においては、結晶化速度の向上、融点の低下、熱吸収率の向上等により、低記録・消去パワーを図ることや、記録マーク長が短くなることによりマークエッジをシャープにするため、記録ストラテジー、層構成により更に冷却、徐冷の制御の正確さが要求されてくる。

【0006】一方、繰り返しオーバーライト回数が更に高いことも要求されている。これまで相変化記録媒体の繰り返し特性の劣化は、高速で多数回の溶融、冷却を繰り返すことで、記録層材料の結晶化速度が低下するためである。そこで、結晶化速度を向上させるためには、記録層材料の熱吸収率を高め、冷却速度を低減する方法が考えられる。しかし、熱吸収率を高めると、記録層材料の融点が上昇するため、記録層材料の融点を下げる方法が考えられる。しかし、熱吸収率を高めると、記録層材料の融点が上昇するため、記録層材料の融点を下げる方法が考えられる。

50 繰り返し特性の劣化は、高速で多数回の溶融、冷却を繰り

3

り返すために体積変化に伴う物質流動、更には短時間における急激で大きな温度差による変化を繰り返すために、記録層だけでなくその上下に存在する保護層、更には反射放熱層までに影響が及び、膜全体が局所的な膜厚変動を生じたり、局所的にポイドが生じることで回数が制限される。従って、この場合は記録層のみならず、保護層材料及び反射放熱層の熱物性を改良する必要がある。そのために熱伝導率を高くし、熱膨張係数を低減させ熱応力を抑制するか、あるいは熱応力を緩和させる材料、構成を考える必要がある。更に、保存性も高くなる必要がある。保存特性の向上として窒素添加した例(特開平4-78031号公報)がある。この場合、Ag-In-Sb-Te系において、Sb量が60%を超えた時に保存性が悪くなるため効果がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は上記のような状況に鑑みてなされたものであって、高速で、繰り返しオーバーライト回数が高く、保存寿命が高く且つ線速依存性のない媒体を可能にするための記録層材料、組成を提供することを、その目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意検討を重ねた結果、基板上に第1の誘電体層、記録層、第2の誘電体層、反射放熱層をその順に積層してなる光記録媒体において、線速1.2m/sec～10m/secの幅広い線速で、しかも繰り返しオーバーライト回数が10万回を可能にする相変化型光記録媒体の記録層材料組成比を見出し、本発明に到達した。

【0009】即ち、本発明によれば、第一に、基板上に第1の誘電体層、記録層、第2の誘電体層、反射放熱層をその順に積層してなる光記録媒体の記録層において、記録層の構成元素が主にAg、In、Sb、Teであって、 $Ag\alpha In\beta Sb\gamma Te\delta$ の各組成比 α 、 β 、 γ 、 δ (原子%)が

$$1 \leq \alpha < 10$$

$$1 < \beta \leq 20$$

$$35 \leq \gamma \leq 70$$

$$20 \leq \delta \leq 35$$

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta = 100$$

であることを特徴とする光記録媒体が提供される。第二に、上記第一に記載した光記録媒体の記録層において、記録層の構成元素として更にCr又はZrを添加し、 $Ag\alpha In\beta Sb\gamma Te\delta Cr$ (又はZr) ϵ の組成比 ϵ (原子%)が $0 < \epsilon < 5$ で、 $\alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon = 100$ であることを特徴とする光記録媒体が提供される。第三に、上記第一又は第二に記載した光記録媒体において、第1の誘電体層の膜厚が50nm～250nm、記録層の膜厚が10nm～50nm、第2の誘電体層の膜厚が10nm～100nm、反射放熱層の膜厚が30n

4

m～250nmであることを特徴とする光記録媒体が提供される。第四に、上記第三に記載した光記録媒体の記録層が、回転線速度1.2m/sec～10m/secで記録及び再生されるものであることを特徴とする光記録媒体が提供される。第五に、上記第四に記載した線速度で記録する記録方式がPWM(Pulse Width Modulation)方式であることを特徴とする光記録媒体が提供される。

【0010】

- 10 【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の光記録媒体は、基板上に第1の誘電体層、記録層、第2の誘電体層、反射放熱層をその順に積層してなる光記録媒体の記録層において、記録層の構成元素が主にAg、In、Sb、Teであって、 $Ag\alpha In\beta Sb\gamma Te\delta$ の各組成比 α 、 β 、 γ 、 δ (原子%)が
- $$1 \leq \alpha < 10$$
- $$1 < \beta \leq 20$$
- $$35 \leq \gamma \leq 70$$
- $$20 \leq \delta \leq 35$$

20 $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 100$

であることを特徴とする。

【0011】即ち、本発明者らの一部が先に出願したAg、In、Te、Sbを含む記録材料を用いた光記録媒体(特願平8-103832号)においては、記録層中のInの組成比が $7 \leq \beta \leq 20$ であったが、本発明者らはそれより少ないと組成比においても繰り返しオーバーライト特性及び保存性の優れた記録材料であることを見出したものである。

- 【0012】Ag、In、Sb及びTeを含む4元系の相変化型記録材料を主成分として含有する材料は、記録(アモルファス)感度、消去(結晶化)感度、及び消去比が極めて良好なため、記録層の材料として適している。特にこの材料の特徴は、未記録状態である結晶化状態において、 $Ag_2Sb_2Te_2$ 結晶相とIn-Sbアモルファス相の混相状態になっていることで消去比が高く、高感度な光記録媒体を得ることが可能になっている。このように相変化記録媒体を今後書き換え型DVD(DVD-RAM)に展開していくために、更に各構成元素の組成比の範囲を検討した結果、繰り返しオーバーライト回数が高く、広い線速度での記録再生ができ、しかも信頼性の高い媒体を提供するが可能になった。

- 【0013】本発明の光記録媒体は、基本的に図1に示されるように、基板1上に第1の誘電体層2、記録層3、第2の誘電体層4及び反射放熱層5をその順に積層した構成からなり、更に保護のため反射放熱層5の上にUV硬化樹脂6を積層することが好ましい。

- 【0014】本発明において、第1及び第2の誘電体層(保護層)2及び4としては、 SiO_x 、 ZnO 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 等の金属酸化物、 Si_3N_4 、 AlN 、 T

5

iN、BN、ZrN等の窒化物、ZnS、TaS₄、等の硫化物、SiC、TaC、B₄C、WC、TiC、ZrC等の炭化物が挙げられる。これらの材料は、単体で保護層として用いることができるし、また混合物として用いることもできる。例えば混合物としては、ZnSとSiO_x、Ta₂O₅とSiO_xが挙げられる。これら材料物性は、熱伝導率、比熱、熱膨張係数、屈折率及び基板材料あるいは記録層材料との密着性等があり、融点が高く、熱伝導率が高く、熱膨張係数が小さく、密着性が良いといったことが要求される。特に第2の誘電体層は、繰り返しオーバーライト特性を左右する。

【0015】誘電体からなる保護層は更に膜厚が重要であるが、第1の誘電体層2の膜厚は50～250nmの範囲として、75nm～200nmが好ましい。50nmより薄くなると、耐環境性保護機能の低下、耐熱性低下、蓄熱効果の低下となり好ましくない。一方、250nmより厚くなると、スパッタ方法等による膜作製過程において、膜温度の上昇により膜剥離やクラックが発生したり、記録時の感度の低下をもたらすので好ましくない。第2の誘電体層4の膜厚は10nm～100nmの範囲とし、15nm～50nmが好ましい。第2の誘電体層の場合、10nmより薄いと、基本的に耐熱性が低下し好ましくない。100nmを越えると、記録感度の低下、温度上昇による膜剥離、変形、放熱性の低下により繰り返しオーバーライト特性が悪くなる。

【0016】反射放熱層5としては、Al、Au、Cu、Ag、Cr、Sn、Zn、In、Pd、Zr、Fe、Co、Ni、Si、Ge、Sb、Ta、W、Ti、Pb等の金属を中心とした材料の単体、あるいは合金、混合物を用いることができる。必要に応じて、異なる金属、合金又は混合物を複数積層しても良い。この層は、熱を効率的に逃がすことが重要であり、膜厚は30nm～250nmとする。好ましくは50nm～150nmが良い。膜厚が厚すぎると、放熱効率が良すぎて感度が悪くなり、薄すぎると、感度は良いが繰り返しオーバーライト特性が悪くなる。特性としては、熱伝導率が高く、高融点で保護層材料との密着性が良いこと等が要求される。

【0017】上記で述べた材料、構成による光記録媒体は、波長が680nm、635nmの半導体レーザーで、NA0.6、あるいは0.63の半導体レーザーを用い、記録再生を行う。あるいは、再生のみ650nmのレーザーを用いる場合もある。本媒体は、更に短波長レーザーにも対応が可能である。

【0018】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

【0019】実施例1～6及び比較例1～5

6

基板厚0.6mm、トラックピッチ1.48μm、溝幅0.68μm、溝深さ60nmのポリカーボネート基板を用い、高温で脱水処理した後スパッタにより成膜した。第1の誘電体層（第1の保護層）として、ZnS・SiO₂ターゲットを用い膜厚170nmの厚さにつけた。次に、所定の組成比のAgInSbTeターゲットをアルゴンガス圧3×10⁻³torr、RFパワー300mWでスパッタし膜厚18nmつけ記録層とした。更に、その上に第2の誘電体層（第2の保護層）として第1の誘電体層と同様ZnS・SiO₂を厚さ20nmつけた。更に、その上にAlTi合金膜を反射放熱層として厚さ120nmつけた。その上に紫外線硬化型樹脂膜を保護膜としてつけ、媒体とした。比較例についても同様の作製条件とした。但し、比較例は記録層を作製する際に窒素ガス流量を0.5scm加えArと窒素の混合ガスを用いている。この窒素は保存特性を向上させるために添加している。本発明において窒素を添加しても良く、添加することにより特性が悪くなることはない。成膜後の記録層は非晶質であり、結晶化させるための初期化を施した。

【0020】記録再生条件は、波長635nm、NA0.6あるいは680nm、NA0.6で記録再生する。記録方式はパルス変調法を用い、変調方式はEFM(eight to fourteen)変調あるいはEFM+[eight to sixteen(2,10)RLL]変調方式で行った。記録パワー／消去パワーの比を約2～2.2にし、再生パワーを0.7mW～1mW、ボトムパワーを再生パワーと同じかそれより低くし記録した。線密度を0.34μm/bitとしオーバーライトも同様の条件で行った。ジッターはDATA to DATAによるジッターを測定した。線速はCLVで記録再生とも3.5m/sec(DVD-ROM相当)で行った。ジッターσ/Tw(Tw: ウィンドウ幅)が12%以下となるオーバーライト(O/W)回数及び80℃、85%RH、500時間後のアーカイバル保存の結果を表1に示す。保存においては、ジッターが初期から変化しないものを(◎)、初期値に対し増加が約10%以下のものを(○)、増加が約10%から30%のものを(△)とした。その結果、O/W回数が約5万回のものが得られた。保存もほぼ問題なかった。図2に実施例3における繰り返しオーバーライト特性を示す。この結果Inが3at%において繰り返しオーバーライト特性が優れた媒体であることがわかった。更に、Sbの組成が約64at%と多く、窒素などを含有させなくても保存性が優れている。記録消去パワーは最適パワーを用いた。

【0021】

【表1】

7

8

| | 組成 (at%) | | | | O/W 回数 (回) | 保存 アーカイバル |
|-------|----------|------|------|------|---------------|--------------|
| | Ag | In | Sb | Te | | |
| 実施例1 | 4.1 | 12.3 | 53.4 | 30.2 | 2,000 | ○ |
| 実施例2 | 3.4 | 2.8 | 64.0 | 29.8 | 2,000 | ○ |
| 実施例3 | 4.0 | 3.0 | 63.6 | 29.4 | 50,000 | ○ |
| 実施例4 | 6.0 | 8.0 | 59.0 | 27.0 | 15,000 | ○ |
| 実施例5 | 8.0 | 8.0 | 57.0 | 27.0 | 9,000 | ○ |
| 実施例6 | 3.6 | 11.0 | 58.4 | 27.0 | 1,500 | ○ |
| 実施例7 | 1.5 | 10.0 | 60.5 | 28.0 | 2,000 | △ |
| 実施例8 | 2.8 | 10.0 | 61.8 | 25.4 | 3,500 | △ |
| 実施例9 | 3.6 | 12.0 | 59.0 | 25.4 | 1,000 | △ |
| 実施例10 | 5.6 | 10.8 | 57.2 | 26.4 | 1,000 | ○ |
| 実施例11 | 3.8 | 7.0 | 61.0 | 28.2 | 25,000 | ○ |
| 実施例12 | 1.6 | 11.2 | 59.6 | 27.6 | 2,000 | △ |
| 実施例13 | 5.6 | 7.5 | 60.5 | 26.4 | 10,000 | ○ |
| 実施例14 | 9.0 | 6.0 | 59.0 | 25.0 | 30,000 | ○ |
| 実施例15 | 3.2 | 9.7 | 63.3 | 23.8 | 5,000 | △ |
| 比較例1 | 3.6 | 11.5 | 58.0 | 26.8 | 3,000 | ○ |
| 比較例2 | 2.0 | 13.0 | 61.0 | 24.0 | 3,000 | △ |
| 比較例3 | 4.0 | 12.0 | 57.0 | 27.0 | 2,000 | ○ |
| 比較例4 | 5.5 | 9.0 | 64.5 | 21.0 | 8,000 | △ |
| 比較例5 | 4.0 | 19.0 | 57.0 | 20.0 | 800 | ○ |

【0022】実施例7～15

成膜条件・記録条件は実施例1～6とすべて同じであるが、記録再生時の線速を5m/sec、6m/secで行った。その結果、線速5m/secでO/W回数が約3万回のものが得られた。実施例14において、Inが6at%において繰り返しオーバーライト特性と保存性の優れた媒体が得られた。

【0023】実施例1～15において、Inが少ないことによる繰り返しオーバーライト特性の向上及び保存性の向上の効果が示された。保存性においては、Inのみの効果というよりInとSbの組成の和がInの量をかなり少なくすることで小さくなり、In、Sbに比べガラス温度の高いAgとTeの和が増加することで向上する。従って、Sb量が多い場合でも保存性が良くなる。

【0024】実施例16～31

実施例1～15で示した成膜条件・記録条件と同じであるが、第1、第2誘電体層、記録層、反射層の各層厚を表2に示すように変えた。層厚を変えることにより、更*

*に繰り返しオーバーライト特性が向上し、しかも記録感度を下げる構成のものが得られた。図3に実施例21、29の繰り返しオーバーライト特性を示す。

【0025】以上により、Ag、In、Sb及びTeからなる4元系相変化記録型材料が線速依存性が少なく、繰り返しオーバーライト特性が良い光記録媒体に適した材料であることがわかった。更に、記録媒体に不可欠な記録保存性を調べた。保存環境は80°C、85%RHで500時間実行後、ジッターの増加率を調べた。図4は実施例3における3T連続パターンのジッターのアーカイバル保存結果である。保存状態は良好であるもののジッターが増加していた。そこで、保存性を更に向上させるため、耐食性、耐熱性の高いCrあるいはZrを数%添加させる。これは予め所定の組成比のAg In Sb TeターゲットにCrあるいはZrを混合させたターゲットを用いて記録層中に添加する。

【0026】

【表2】

| | 層構成 膜厚 nm | | | | 最速パワー mW | D/V 回数 | 組成 |
|-------|-----------|-----|-----------|------------|----------|--------|-------|
| | 第1 保護層 | 記録層 | 第2 保護層 | 金属・ 合金層 | | | |
| 実施例16 | 145 | 22 | 16 | 150 | 14 | 25,000 | 実施例3 |
| 実施例17 | 155 | 17 | 20 | 120 | 11 | 30,000 | 〃 |
| 実施例18 | 155 | 19 | 22 | 130 | 12 | 10,000 | 〃 |
| 実施例19 | 135 | 15 | 20 | 150 | 16 | 25,000 | 〃 |
| 実施例20 | 135 | 17 | 25 | 130 | 13 | 10,000 | 〃 |
| 実施例21 | 165 | 19 | 18 | 120 | 11 | 50,000 | 〃 |
| 実施例22 | 175 | 25 | 18 | 130 | 12 | 50,000 | 〃 |
| 実施例23 | 200 | 19 | 20 | 80 | 9 | 5,000 | 〃 |
| 実施例24 | 145 | 22 | 16 | 150 | 14 | 15,000 | 実施例14 |
| 実施例25 | 155 | 17 | 20 | 120 | 11 | 20,000 | 〃 |
| 実施例26 | 155 | 19 | 22 | 130 | 12 | 8,000 | 〃 |
| 実施例27 | 135 | 15 | 20 | 150 | 16 | 18,000 | 〃 |
| 実施例28 | 135 | 17 | 25 | 110 | 12 | 9,000 | 〃 |
| 実施例29 | 165 | 19 | 18 | 120 | 10 | 50,000 | 〃 |
| 実施例30 | 175 | 25 | 18 | 130 | 12 | 25,000 | 〃 |
| 実施例31 | 200 | 19 | 20 | 80 | 9 | 8,500 | 〃 |

【0027】実施例32～45

表3に示すように、CrあるいはZrを0.5～3at%添加させた。80°C、85%RHで500時間の保存試験を行った結果、保存性は向上した。添加量は2～

*2.5at%で特に良かった。図5に実施例32と39の保存性を示す。

【0028】

【表3】

| | 組成(at%) | | | | | | 保存アーカイバル組成 | 添加前組成 |
|-------|---------|------|------|------|-----|-----|------------|-------|
| | Ag | In | Sb | Te | Cr | Zr | | |
| 実施例32 | 2.8 | 2.8 | 64.0 | 29.8 | 0.5 | 0.0 | ● | 実施例2 |
| 実施例33 | 3.0 | 3.0 | 63.6 | 28.4 | 2.0 | 0.0 | ● | 実施例3 |
| 実施例34 | 5.0 | 8.0 | 58.0 | 25.5 | 2.5 | 0.0 | ● | 実施例4 |
| 実施例35 | 1.5 | 10.0 | 60.5 | 27.5 | 0.5 | 0.0 | ○ | 実施例7 |
| 実施例36 | 2.8 | 9.5 | 61.8 | 23.4 | 2.5 | 0.0 | ● | 実施例8 |
| 実施例37 | 3.5 | 12.0 | 59.0 | 23.0 | 2.5 | 0.0 | ● | 実施例9 |
| 実施例38 | 3.0 | 9.0 | 63.1 | 23.4 | 1.5 | 0.0 | ○ | 実施例15 |
| 実施例39 | 2.9 | 2.8 | 64.0 | 29.8 | 0.0 | 0.5 | ○ | 実施例2 |
| 実施例40 | 3.0 | 3.0 | 63.8 | 28.4 | 0.0 | 2.0 | ● | 実施例3 |
| 実施例41 | 5.0 | 8.0 | 59.0 | 25.5 | 0.0 | 2.5 | ● | 実施例4 |
| 実施例42 | 1.5 | 10.0 | 60.5 | 27.5 | 0.0 | 0.5 | △ | 実施例7 |
| 実施例43 | 2.8 | 9.5 | 61.8 | 23.4 | 0.0 | 2.5 | ● | 実施例8 |
| 実施例44 | 3.5 | 12.0 | 59.0 | 23.0 | 0.0 | 2.5 | ● | 実施例9 |
| 実施例45 | 3.0 | 9.0 | 63.1 | 23.4 | 0.0 | 1.5 | ● | 実施例15 |

【0029】

【発明の効果】請求項1の光記録媒体は、基板上に第1の誘電体層、記録層、第2の誘電体層、反射放熱層をその順に積層してなる光記録媒体の記録層において、記録層の構成元素が主にAg、In、Sb、Teであって、 $\text{Ag} \alpha \text{In} \beta \text{Sb} \gamma \text{Te} \delta$ の各組成比 α 、 β 、 γ 、 δ （原子%）が

$$1 \leq \alpha < 10$$

$$1 < \beta \leq 20$$

$$35 \leq \gamma \leq 70$$

$$20 \leq \delta \leq 35$$

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta = 100$$

であることから、特にInが数at%にしても線速依存

※50 性がなく繰り返しオーバーライト特性が優れ、しかも保

11

存性の良いものとなり、更にDVD-RAMに十分適応できるものとなる。

【0030】請求項2の光記録媒体は、記録層の構成元素として更にCr又はZrを添加し、 $\text{Ag} \alpha \text{In} \beta \text{Sb} \gamma \text{Te} \delta \text{Cr}$ (又はZr) ε の組成比 ε (原子%)が $0 < \varepsilon < 5$ で、 $\alpha + \beta + \gamma + \delta + \varepsilon = 100$ であることから、更に保存性が向上するという効果が加わる。

【0031】請求項3の光記録媒体は、第1の誘電体層の膜厚が $50 \text{ nm} \sim 250 \text{ nm}$ 、記録層の膜厚が $10 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ 、第2の誘電体層の膜厚が $10 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 、反射放熱層の膜厚が $30 \text{ nm} \sim 250 \text{ nm}$ であることから、線速依存性がなく繰り返しオーバーライト特性が優れ、しかも保存性の良いものとなり、更にDVD-RAMに十分適応できるものとなる。

【0032】請求項4の光記録媒体は、回転線速度 $1.2 \text{ m/sec} \sim 10 \text{ m/sec}$ で記録及び再生されるものであることから、線速依存性がなくDVD-ROM互換性と高速性が要求されるDVD-RAMに十分適用できるものとなる。

【0033】請求項5の光記録媒体は、請求項4記載の線速度で記録する記録方式がPWM(Pulse Width Modulation)方式であることから、

10

12

低パワーで記録でき、低ジッターで繰り返しオーバーライト特性の優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光記録媒体の一例を示す模式断面図である。

【図2】実施例3における繰り返しオーバーライト特性を示すグラフである。

【図3】実施例21及び29における繰り返しオーバーライト特性を示すグラフである。

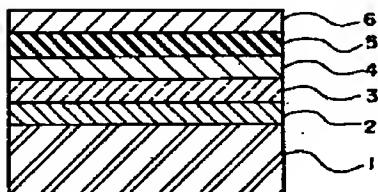
【図4】実施例3における3T連続パターンのジッターのアーカイバル保存試験結果を示すグラフである。

【図5】実施例32及び39における3T連続パターンのジッターのアーカイバル保存試験結果を示すグラフである。

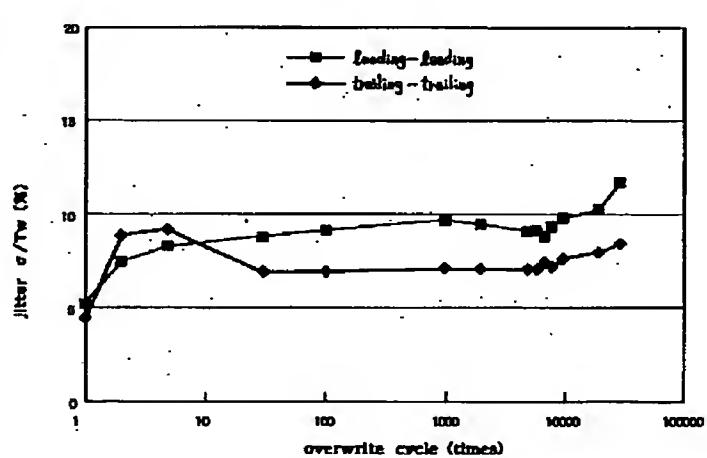
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 第1の誘電体層(第1の保護層)
- 3 記録層
- 4 第2の誘電体層(第2の保護層)
- 5 反射放熱層
- 6 UV硬化樹脂

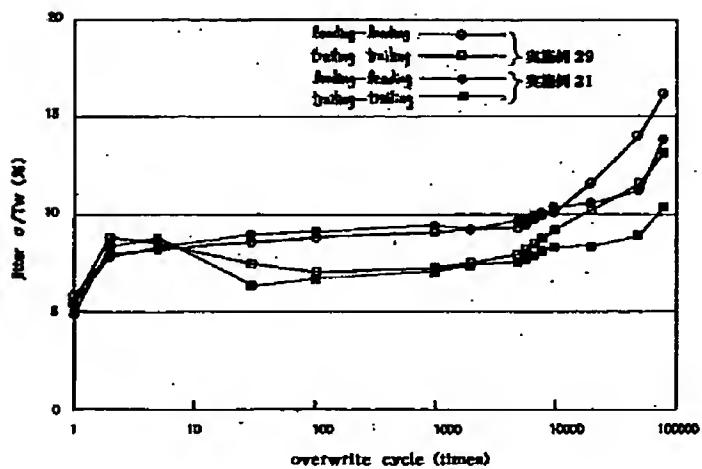
【図1】



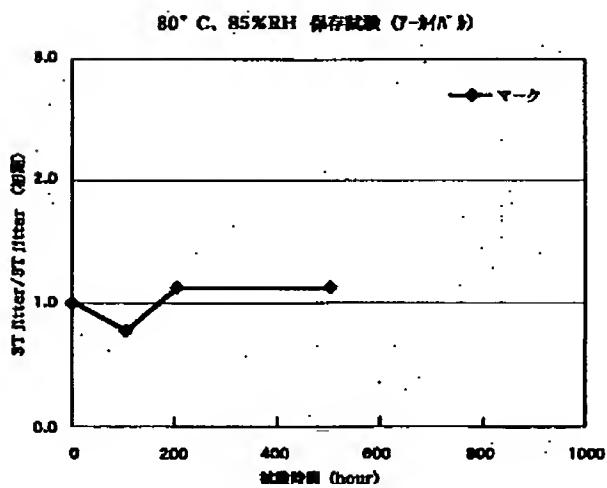
【図2】



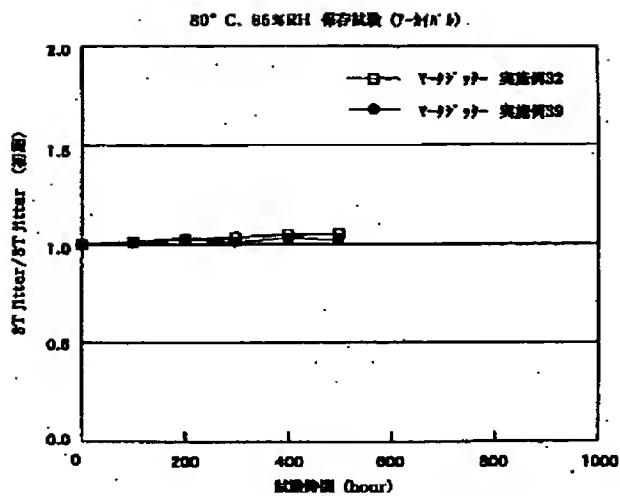
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 影山 喜之

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 芝口 孝

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 安倍 通治

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] By irradiating an optical recording medium, especially a light beam, this invention makes record layer material produce a phase change, and can be applied to an optical-memory related equipment, especially rewritable DVD-RAM media about the phase-change type information record medium which can perform informational record and reproduction, and can be rewritten.

[0002]

[Description of the Prior Art] There are a magneto-optic-recording method which performs magnetic reversal to the optical recording medium in which record, informational reproduction, and informational elimination are possible by semiconductor laser beam irradiation using heat, and carries out record elimination, and a phase-change optical recording method which uses a crystal and an amorphous reversible phase change and carries out record elimination. Since the latter is advantageous in respect of compatibility with that over-writing by the single beam is possible, CD-ROM, and CD-R media, as rewritable media, a standard is established as CD-RW media and it is going to come out to the world today. And research of large-capacityizing of a phase-change optical recording medium is done, and development of the media called DVD-RAM as rewritable DVD media with sale of DVD-ROM media is performed.

[0003] Although germanium-Sb-Te of a chalcogen system, In-Sb-Te, germanium-Se-Te, germanium-Te-Bi, Sb-Se-Te, and In-Te-Au are investigated by the material used for the record layer of a phase-change record medium until now, germanium-Sb-Te has reached practical use level. However, even if it makes it this material, it erases at the time of improvement in record sensitivity and elimination sensitivity, and over-writing, and improvement in properties, such as a fall of the elimination ratio by the remainder, is desired. Then, there is a Ag-In-Sb-Te system as a material which was able to raise the elimination ratio at the time of over-writing much more (JP,4-78031,A, Japanese Patent Application No. No. 103832 [eight to]). It is because it is in 2 phase state of a microcrystal AgSbTe₂ and amorphous In-Sb at the time of elimination that the elimination ratio improved in this system.

[0004] Moreover, the improvement in the number of times of a repeat required of a record medium cannot be attained only with the above-mentioned record material, but improvement is achieved by the protective layer of these upper and lower sides, and carrying out the laminating of the thermolysis layer further. Until now, ZnS-SiO₂ (JP,7-114031,B) is begun as a protective-layer material, and the simple substance or mixture of a metallic oxide, metallic sulfide, and a metal nitride is considered.

Furthermore, although the number of times of an over-writing repeat improves by leaps and bounds by improving thermolysis of a reflective thermolysis layer, when a media property is seen synthetically, even if only the number of times of a repeat improves, there is a problem that other properties are inferior. Development of mass DVD-RAM equivalent to DVD-ROM was expected and required, the use has expanded the phase-change type optical recording medium to the videodisk used from the memory for data of a computer at a general home, and high-speed record reproduction, improvement in the further number of times of a repeat, mothball nature, and high specification are searched for with large capacity today. There is no medium with which are satisfied of these all, and it is a future new technical problem.

[0005] As mentioned above, a phase-change type record medium is already commercialized, and is used for the external memory of a personal computer. And DVD-ROM media and a player begin to appear at a world, and commercialization of the DVD-RAM media which can be rewritten with large capacity further from now on is expected today. DVD-RAM media begin compatibility with ROM, and high specifications, like large capacity (4.7GB), high-speed (high linear velocity) record reproduction, and the number of times of repeat over-writing are high are demanded of them. When large capacity specification is required of a medium with high linear velocity (more than 4 times to 5 times or it of the present CD), it is in the inclination for record frequency to become high and for record elimination power to also become high. In the property of record layer material, planning low record / elimination power by improvement in crystallization speed, the fall of the melting point, improvement in the rate of heat absorption, etc., and in order that record mark length may make a mark edge sharp by the bird clapper short, the accuracy of cooling and control of annealing is further required by record strategy and lamination.

[0006] On the other hand, it is required that the number of times of repeat over-writing should also be still higher. In order that degradation of the repeat property of a phase-change record medium may repeat many melting at high speed, and cooling, in order to repeat change by a matter flow accompanying a volume change, and the rapid and big temperature gradient [in / a short time / further], influence reaches by the reflective thermolysis layer further, the whole film produces a local thickness change, or the number of times is restricted until now because a void arises / the protective layer which exists not only in a record layer but

in its upper and lower sides, and / locally. Therefore, it is necessary to improve the heat physical properties of not only a record layer but a protective-layer material and a reflective thermolysis layer in this case. Therefore, it is necessary to consider the material and composition which make thermal conductivity high, are made to reduce a coefficient of thermal expansion, and suppress thermal stress, or carry out thermal stress relief. Furthermore, it is necessary to also make shelf life high. There is an example (JP,4-78031,A) which carried out nitrogen addition as improvement in a preservation property. In this case, in a Ag-In-Sb-Te system, since shelf life becomes bad when the amount of Sb(s) exceeds 60%, it is effective.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, it sets it as the purpose to offer the record layer material for making possible the medium which this invention is made in view of the above situations, and does not have a linear velocity dependency highly [are high speed and the number of times of repeat over-writing is high, and / a preservation life], and composition.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, as a result of repeating examination wholeheartedly, this invention persons found out the record layer material composition ratio of the phase-change type optical recording medium by which it is the broad linear velocity of linear velocity 1.2 m/sec - 10 m/sec, and the number of times of over-writing moreover makes 100,000 times possible repeatedly in the optical recording medium which comes to carry out the laminating of the 1st dielectric layer, a record layer, the 2nd dielectric layer, and the reflective thermolysis layer to the order on a substrate, and reached this invention.

[0009] Namely, according to this invention, it sets in the record layer of the optical recording medium which comes to carry out the laminating of the 1st dielectric layer, a record layer, the 2nd dielectric layer, and the reflective thermolysis layer in the first place on a substrate at the order. The composition elements of a record layer are mainly Ag, In, Sb, and Te, and the optical recording medium characterized by each composition ratios alpha, beta, gamma, and delta (atomic %) of AgalphaInbetaSbgammaTedelta being $1 \leq \alpha \leq 101 \leq \beta \leq 2035 \leq \gamma \leq 7020 \leq \delta \leq 35$ $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 100$ is offered. In the record layer of the optical recording medium indicated in the first place [above-mentioned], Cr or Zr is further added to the second as a composition element of a record layer, and it is provided with the optical recording medium by which the composition ratio epsilon (atomic %) of AgalphaInbetaSbgammaTedeltaCr(or Zr) epsilon is characterized by being $\alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon = 100$ in $0 < \epsilon < 5$. The third is provided with the optical recording medium by which thickness of the 1st dielectric layer is characterized by the thickness of 10nm - 50nm and the 2nd dielectric layer being [the thickness of 10nm - 100nm and a reflective thermolysis layer] 30nm - 250nm for the thickness of 50nm - 250nm and a record layer in the optical recording medium indicated to the above-mentioned first or the second. The optical recording medium characterized by the record layer of the optical recording medium indicated [fourth] to the above third being what recorded and reproduced by rotation linear-velocity 1.2 m/sec - 10 m/sec is offered. The optical recording medium characterized by the recording method recorded with the linear velocity indicated [fifth] to the above fourth being a PWM (PulseWidth Modulation) method is offered.

[0010]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained still in detail. In the record layer of the optical recording medium by which the optical recording medium of this invention comes to carry out the laminating of the 1st dielectric layer, a record layer, the 2nd dielectric layer, and the reflective heat dissipation layer to the order on a substrate The composition elements of a record layer are mainly Ag, In, Sb, and Te, and it is characterized by each composition ratios alpha, beta, gamma, and delta (atomic %) of AgalphaInbetaSbgammaTedelta being $1 \leq \alpha \leq 101 \leq \beta \leq 2035 \leq \gamma \leq 7020 \leq \delta \leq 35$ $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 100$.

[0011] That is, in the optical recording medium (Japanese Patent Application No. No. 103832 [eight to]) using the record material containing Ag, In, Te, and Sb for which some this invention persons applied previously, although the composition ratio of In in a record layer was $7 \leq \beta \leq 20$, this invention persons find out that it is the record material which excelled it in an over-writing property and shelf life repeatedly also in the few composition ratio.

[0012] As for the material which contains the phase-change type record material containing Ag, In, Sb, and Te of a 4 yuan system as a principal component, record (amorphous) sensitivity, elimination (crystallization) sensitivity, and the elimination ratio are extremely suitable as a material of eye a good hatchet and a record layer. In the crystallization state which is in the state where it does not record, especially the feature of this material has a high elimination ratio because it is in the mixed phase state of AgSbTe₂ crystal phase and an InSb amorphous phase, and it is possible to obtain a high sensitivity optical recording medium. Thus, it became possible, although the number of times of repeat over-writing was high, record reproduction with a large linear velocity was completed, as a result of examining the range of the composition ratio of each composition element further and the reliable medium was moreover offered, in order to develop the phase-change record medium to rewritten type DVD (DVD-RAM) from now on.

[0013] As fundamentally shown in drawing 1, as for the optical recording medium of this invention, it is desirable to consist of composition which carried out the laminating of the 1st dielectric layer 2, record layer 3, 2nd dielectric layer 4, and reflective thermolysis layer 5 on the substrate 1 at the order, and to carry out the laminating of the UV hardening resin 6 on the reflective thermolysis layer 5 further for protection.

[0014] In this invention as the 1st and 2nd dielectric layers (protective layer) 2 and 4 SiO_x, ZnO and SnO₂, aluminum₂O₃, TiO₂, In₂O₃, MgO, Carbide, such as sulfides, such as nitrides, such as a metallic oxide of ZrO₂ and Ta₂O₅ grade, Si₃N₄, and AlN, TiN, BN, ZrN, and ZnS, TaS₄, SiC and TaC, B₄C, and WC, TiC, ZrC, is mentioned. Such material can be alone used as a

protective layer, and can also be used as mixture. For example, as mixture, ZnS, SiO_x, and Ta 2O₅ and SiO_x are mentioned. These material physical properties have adhesion with thermal conductivity, the specific heat, a coefficient of thermal expansion, a refractive index and substrate material, or record layer material etc., are high, are high, and are small, and it is required that adhesion is good. [of a coefficient of thermal expansion] [of thermal conductivity] [of the melting point] Especially the 2nd dielectric layer influences a repeat over-writing property.

[0015] Although thickness is still more important for the protective layer which consists of a dielectric, the thickness of the 1st dielectric layer 2 has 75nm - desirable 200nm as a range of 50-250nm. It becomes the fall of an environment-resistant protection feature, a heat-resistant fall, and the fall of ***** and is not desirable if it becomes thinner than 50nm. On the other hand, in the film production process by the spatter method etc., if it becomes thicker than 250nm, since film exfoliation and a crack occur by the rise of film temperature or the fall of the sensitivity at the time of record is brought about, it is not desirable. The thickness of the 2nd derivative layer 4 considers as the range of 10nm - 100nm, and 15nm - its 50nm is desirable. Thermal resistance falls and is not fundamentally desirable if thinner than 10nm in the case of the 2nd dielectric layer. If 100nm is exceeded, an over-writing property will become bad repeatedly by the fall of the fall of record sensitivity, the film exfoliation by the temperature rise, deformation, and heat dissipation nature.

[0016] As a reflective heat dissipation layer 5, the simple substance of a material centering on metals, such as aluminum, Au, Cu, Ag, Cr, Sn, Zn, In, Pd, Zr, Fe, Co, nickel, Si, germanium, Sb, Ta, W, Ti, and Pb, or an alloy, and mixture can be used. You may carry out two or more laminatings of a metal, a different alloy, or different mixture if needed. It is important for this layer to miss heat efficiently, and thickness may be 30nm - 250nm. 50nm - 150nm is preferably good. Although heat dissipation efficiency is too good when thickness is too thick, and it is highly sensitive when sensitivity becomes bad and it is too thin, an over-writing property becomes bad repeatedly. As a property, thermal conductivity is high and it is required with a high-melting point that adhesion with protective-layer material should be good etc.

[0017] The optical recording medium by the material and composition which were described above is the semiconductor laser whose wavelength is 680nm and 635nm, and performs record reproduction using NA 0.6 or the semiconductor laser of 0.63. Or only reproduction may use 650nm laser. This medium can respond also to a short wavelength laser further.

[0018]

[Example] Hereafter, an example explains this invention still more concretely.

[0019] Using examples 1-6 and 0.6mm [of 1-5 example board thickness of comparison], and track pitch 1.48micrometer, the flute width of 0.68 micrometers, and the polycarbonate substrate of 60nm of channel depths, after carrying out dehydration processing at an elevated temperature, membranes were formed by the spatter. It attached to the thickness of 170nm of thickness, using ZnS-SiO₂ target as the 1st dielectric layer (the 1st protective layer). Next, the spatter of the AgInSbTe target of a predetermined composition ratio was carried out by argon gas pressure 3x10-3torr and RF power 300mW, and it attached 18nm of thickness and considered as the record layer. Furthermore, ZnS-SiO₂ was attached 20nm in thickness on it like the 1st dielectric layer as the 2nd dielectric layer (the 2nd protective layer). Furthermore, the AlTi alloy film was attached 120nm in thickness as a reflective heat dissipation layer on it. The ultraviolet-rays hardening type resin film was attached as a protective coat on it, and it considered as the medium. It considered as production conditions with the same said of the example of comparison. However, in case the example of comparison produces a record layer, it applies a nitrogen gas flow rate 0.5 sccms, and uses the mixed gas of Ar and nitrogen. This nitrogen is added in order to raise a preservation property. There is no property with a bird clapper bad by adding nitrogen in this invention and adding. The record layer after membrane formation is amorphous, and was initialized for making it crystallize.

[0020] Record reproduction conditions carry out record reproduction by the wavelength of 635nm, NA0.6 or 680nm, and NA0.6. The modulation technique held the recording method using the pulse modulation method by the EFM (eight to fourteen) modulation or the EFM+ [eight to sixteen(2 10) RLL] modulation technique. The ratio of record power / elimination power was set to about 2-2.2, it was the same as reproduction power in 0.7mW - 1mW and bottom power, or it was made lower than it and reproduction power was recorded. Linear density was carried out in 0.34micrometers/bit, and over-writing was also performed on the same conditions. A jitter is DATA. to The jitter by DATA was measured. Linear velocity performed record reproduction by 3.5 m/sec (an equivalent for DVD-ROM) by CLV. The result of AKAIBARU preservation the number of times of over-writing (O/W) from which jitter sigma/Tw (Tw:window width of face) becomes 12% or less and 80 degrees C, 85%RH, and 500 hours after is shown in Table 1. To (O) and initial value, the increase made about 10 to 30% of thing as (O), and the increase made (**) about 10% or less of thing for that from which a jitter does not change from the first stage in preservation. Consequently, that whose number of times of O/W is about 50,000 times was obtained. Preservation was also almost satisfactory. The repeat over-writing property in an example 3 is shown in drawing 2 . It turns out that it is the medium by which In was repeatedly excellent in the over-writing property in 3at(s)% as a result. Furthermore, there is much composition of Sb as about 64 at(s)%, and shelf life is excellent even if it does not make nitrogen etc. contain. Record elimination power used the optimal power.

[0021]

[Table 1]

| | 組成 (at %) | | | | O/W 回数 (回) | 保存 アーカイバル |
|-------|-----------|------|------|------|---------------|--------------|
| | Ag | In | Sb | Te | | |
| 実施例1 | 4.1 | 12.3 | 53.4 | 30.2 | 2,000 | ● |
| 実施例2 | 3.4 | 2.8 | 64.0 | 29.8 | 2,000 | ○ |
| 実施例3 | 4.0 | 3.0 | 63.6 | 29.4 | 50,000 | ○ |
| 実施例4 | 6.0 | 8.0 | 59.0 | 27.0 | 15,000 | ○ |
| 実施例5 | 8.0 | 8.0 | 57.0 | 27.0 | 8,000 | ● |
| 実施例6 | 3.6 | 11.0 | 58.4 | 27.0 | 1,500 | ● |
| 実施例7 | 1.5 | 10.0 | 60.5 | 28.0 | 2,000 | △ |
| 実施例8 | 2.8 | 10.0 | 61.8 | 25.4 | 3,500 | △ |
| 実施例9 | 3.6 | 12.0 | 59.0 | 25.4 | 1,000 | △ |
| 実施例10 | 5.6 | 10.8 | 57.2 | 26.4 | 1,000 | ● |
| 実施例11 | 3.8 | 7.0 | 61.0 | 28.2 | 25,000 | ○ |
| 実施例12 | 1.6 | 11.2 | 59.6 | 27.6 | 2,000 | △ |
| 実施例13 | 5.6 | 7.5 | 60.5 | 26.4 | 10,000 | ○ |
| 実施例14 | 9.0 | 6.0 | 59.0 | 26.0 | 30,000 | ● |
| 実施例15 | 3.2 | 9.7 | 63.3 | 23.8 | 5,000 | △ |
| 比較例1 | 3.6 | 11.5 | 58.0 | 26.9 | 3,000 | ● |
| 比較例2 | 2.0 | 13.0 | 61.0 | 24.0 | 3,000 | △ |
| 比較例3 | 4.0 | 12.0 | 57.0 | 27.0 | 2,000 | ● |
| 比較例4 | 5.5 | 9.0 | 64.5 | 21.0 | 8,000 | △ |
| 比較例5 | 4.0 | 19.0 | 57.0 | 20.0 | 800 | ○ |

[0022] Although 15 membrane formation conditions and example 7 - record conditions were altogether the same as examples 1-6, linear velocity at the time of record reproduction was performed by 5 m/sec and 6 m/sec. Consequently, that whose number of times of O/W is about 30,000 times in linear velocity 5 m/sec was obtained. In the example 14, the medium by which In was repeatedly excellent in an over-writing property and shelf life in 6at(s)% was obtained.

[0023] In examples 1-15, the effect of the improvement in the repeat over-writing property by there being little In and improvement in shelf life was shown. shelf life -- setting -- the effect of only In -- rather than -- it becomes small because the sum of composition of In and Sb lessens the amount of In considerably, and compared with In and Sb, the sum of Ag and Te with high glass temperature increases -- it improves by things Therefore, shelf life becomes good even when there are many amounts of Sb(s).

[0024] Although it was the same as the membrane formation condition and record conditions shown in the 16 to example 31 examples 1-15, each thickness of the 1st, the 2nd dielectric layer, a record layer, and a reflecting layer was changed as shown in Table 2. By changing thickness, the repeat over-writing property improved further and the thing of composition of not lowering record sensitivity moreover was obtained. The repeat over-writing property of examples 21 and 29 is shown in drawing 3.

[0025] The linear velocity dependency had few 4 yuan system phase-change record die materials which consist of Ag, In, Sb, and Te, and the above showed that it was the material to which the repeat over-writing property was suitable for the good optical recording medium. Furthermore, record-keeping nature indispensable to a record medium was investigated. The storage environment investigated the rate of increase of a jitter after 500-hour execution by 80 degrees C and 85%RH. Drawing 4 is as a result of [of the jitter of three T continuation patterns in an example 3] AKAIBARU preservation. Although the preservation state was good, the jitter was increasing it. Then, in order to raise shelf life further, corrosion resistance and heat-resistant high Cr or high Zr is made to add several%. This is added in a record layer using the target with which the AgInSbTe target of a predetermined composition ratio was made to mix Cr or Zr beforehand.

[0026]

[Table 2]

| | 層構成 膜厚 nm | | | | 最適パワー mW | O/V 回数 | 組成 |
|-------|-----------|-----|-----------|------------|-------------|--------|-------|
| | 第1 保護層 | 記録層 | 第2 保護層 | 金屬・ 合金層 | | | |
| 実施例16 | 145 | 22 | 16 | 150 | 14 | 25,000 | 実施例3 |
| 実施例17 | 155 | 17 | 20 | 120 | 11 | 30,000 | " |
| 実施例18 | 155 | 19 | 22 | 130 | 12 | 10,000 | " |
| 実施例19 | 135 | 15 | 20 | 150 | 16 | 25,000 | " |
| 実施例20 | 135 | 17 | 25 | 130 | 13 | 10,000 | " |
| 実施例21 | 165 | 19 | 18 | 120 | 11 | 80,000 | " |
| 実施例22 | 175 | 25 | 18 | 130 | 12 | 50,000 | " |
| 実施例23 | 200 | 19 | 20 | 80 | 9 | 5,000 | " |
| 実施例24 | 145 | 22 | 16 | 150 | 14 | 15,000 | 実施例14 |
| 実施例25 | 155 | 17 | 20 | 120 | 11 | 20,000 | " |
| 実施例26 | 155 | 19 | 22 | 130 | 12 | 8,000 | " |
| 実施例27 | 135 | 15 | 20 | 150 | 16 | 18,000 | " |
| 実施例28 | 135 | 17 | 25 | 110 | 12 | 9,000 | " |
| 実施例29 | 165 | 19 | 18 | 120 | 10 | 50,000 | " |
| 実施例30 | 175 | 25 | 18 | 130 | 12 | 25,000 | " |
| 実施例31 | 200 | 19 | 20 | 80 | 9 | 8,500 | " |

[0027] it is shown in 32 to example 45 table 3 -- as -- Cr or Zr -- 0.5 - 3at% -- it was made to add As a result of performing the retention test of 500 hours by 80 degrees C and 85%RH, shelf life improved. Especially the addition was good at 2 - 2.5at%. The shelf life of examples 32 and 39 is shown in drawing 5.

[0028]

[Table 3]

| | 組成 (at %) | | | | | | 保存 アーカ イバル | 添加前 組成 |
|-------|-----------|------|------|------|-----|-----|------------------|-----------|
| | A g | I n | S b | T e | C r | Z r | | |
| 実施例32 | 2.9 | 2.8 | 64.0 | 29.8 | 0.5 | 0.0 | ◎ | 実施例2 |
| 実施例33 | 3.0 | 3.0 | 63.6 | 28.4 | 2.0 | 0.0 | ◎ | 実施例3 |
| 実施例34 | 5.0 | 8.0 | 59.0 | 25.5 | 2.5 | 0.0 | ◎ | 実施例4 |
| 実施例35 | 1.5 | 10.0 | 60.5 | 27.5 | 0.5 | 0.0 | ○ | 実施例7 |
| 実施例36 | 2.8 | 9.5 | 61.8 | 23.4 | 2.5 | 0.0 | ◎ | 実施例8 |
| 実施例37 | 3.5 | 12.0 | 59.0 | 23.0 | 2.5 | 0.0 | ◎ | 実施例9 |
| 実施例38 | 3.0 | 9.0 | 63.1 | 23.4 | 1.5 | 0.0 | ○ | 実施例15 |
| 実施例39 | 2.8 | 2.8 | 64.0 | 29.8 | 0.0 | 0.5 | ○ | 実施例2 |
| 実施例40 | 3.0 | 3.0 | 63.6 | 28.4 | 0.0 | 2.0 | ◎ | 実施例3 |
| 実施例41 | 5.0 | 8.0 | 59.0 | 25.5 | 0.0 | 2.5 | ◎ | 実施例4 |
| 実施例42 | 1.5 | 10.0 | 60.5 | 27.5 | 0.0 | 0.5 | △ | 実施例7 |
| 実施例43 | 2.8 | 9.5 | 61.8 | 23.4 | 0.0 | 2.5 | ◎ | 実施例8 |
| 実施例44 | 3.5 | 12.0 | 59.0 | 23.0 | 0.0 | 2.5 | ◎ | 実施例9 |
| 実施例45 | 3.0 | 9.0 | 63.1 | 23.4 | 0.0 | 1.5 | ◎ | 実施例15 |

[0029]

[Effect of the Invention] In the record layer of the optical recording medium by which the optical recording medium of a claim 1 comes to carry out the laminating of the 1st dielectric layer, a record layer, the 2nd dielectric layer, and the reflective thermolysis layer to the order on a substrate The composition elements of a record layer are mainly Ag, In, Sb, and Te. Each composition ratio alpha of AgalphaInbetaSbgammaTedelta From beta, gamma, and delta (atomic %) being $1 \leq \alpha \leq 101 \leq \beta \leq 2035$

<=gamma<=7020 <=delta<=35 alpha+beta+gamma+delta =100 A linear velocity dependency does not have especially In as for number at%, and a repeat over-writing property is excellent, and moreover it becomes what has good shelf life, and can be further adapted for DVD-RAM enough.

[0030] The optical recording medium of a claim 2 adds Cr or Zr further as a composition element of a record layer, and the effect that shelf life improves further is added from the composition ratio epsilon (atomic %) of AgalphaInbetaSbgammaTedeltaCr(or Zr) epsilon being 0< epsilon<5, and being alpha+beta+gamma+delta+epsilon =100.

[0031] Since the thickness of 10nm - 50nm and the 2nd dielectric layer is [the thickness of the 1st dielectric layer / the thickness of 10nm - 100nm and a reflective thermolysis layer] 30nm - 250nm for the thickness of 50nm - 250nm and a record layer, the optical recording medium of a claim 3 does not have a linear velocity dependency, a repeat over-writing property is excellent, moreover it becomes what has good shelf life, and can be further adapted for DVD-RAM enough.

[0032] Since it is recorded and reproduced by rotation linear-velocity 1.2 m/sec - 10 m/sec, the optical recording medium of a claim 4 is applicable to DVD-RAM with which there is no linear velocity dependency and DVD-ROM compatibility and rapidity are demanded enough.

[0033] Since the recording method recorded with a linear velocity according to claim 4 is a PWM (Pulse Width Modulation) method, the optical recording medium of a claim 5 becomes what could record by low power and excelled [jitter / low] in the over-writing property repeatedly.

[Translation done.]